a-C : H と C-rich な a-Si_xC_{x-1} : H 膜フォトルミネッセンス*

大瀧哲也**, 太田範雄***, 飯田誠之**

Photoluminescence in amorphous C: H and carbon rich $Si_x C_{1-x}$: H films

Tetsuya OHTAKI, Norio OHTA and Seishi IIDA

The excitation spectra and thermal quenching behavior between 77–420 K were measured for the near-optical-gap photoluminescence (peak; 2.2–2.6 ev, half width; 0.80–0.85 eV) appearing in amorphous C: H and carbon rich $Si_x C_{1-x}$: H films. For excitation of photons with near-optical-gap energies, the photoluminescence peak energy depends on excitation photon energy. While, for excitation of photons with energies much greater than the optical gap, the peak energy becomes constant. The excitation spectrum of the photoluminescence was found to be composed of two bands. The temperature dependence of the photoluminescence intensity depends on which excitation band is employed. The high energy band is considered to correspond to excitation of carriers to mobility gap. While, the low energy band is considered to be a characteristic excitation band reflecting localized tail states. A tentative energy-density-of-state model is presented to describe all these observation. Based on the configurational coordinate model, a brief discussion is also given on the separation of the electron-phonon contribution and energy spread of the band tail states responsible for the luminescence. The result seems to indicate that both contributions are larger than for the case of the luminescence in a-Si: H.

1. はじめに

アモルファス半導体は結晶と比べ作製が容易で，結晶とは異った様々の特性を示すことから，多方面への応用が期待されている．電気から光への変換素子（発光素子等）は Pankov and Carlson[1] が低温(78K)で，Lim ら[2]が常温においてそれぞれ a-Si: H を使用して赤外域における発光ダイオードを作製した．最近では Wolford ら[3]が，水素含有量の高い a-Si: H で室温においても強いフォトルミネッセンス (PL) を観測しており，高効率発光素子作製の可能性を示唆している．また a-Si: H の拡張として，可視域にルミネッセンスを示すバンドギャップの大きい a-$Si_x C_{1-x}$: H への関心が高まっている．

我々はプロパン(C_3H_8) とアルゴン (Ar) の混合ガス中で，シリコン(Si)をターゲットとする反応性スパッタリング法[4)5)6)]によって a-$Si_{x\ 1-x}$: H 膜を作製している．作製した a-$Si_x C_{1-x}$: H 膜は C-rich な領域で 2.2～2.6 eV 程度の光学ギャップ (E_0) を持ち，E_0 より低エネルギー側にスペクトル幅の広い（半値幅は約0.8～0.85 eV) PL を示す．これは a-Si: H 膜の PL のスペクトル幅（半値幅は約0.3 eV)[7]に比べかなり広い．また a-Si: H 膜ではすでに PL 強度の温度依存性の測定は行なわれており，約50K以上では温度消光を生じることが報告されている[7]．a-Si: H の発光はバンドテイルにある電子—正孔対のジェミネイト的再結合が中心と考えられている．a-$Si_x C_{1-x}$:H の発光もこのような機構によるとすれば，a-Si: H に比べ誘電率の低い a-$Si_x C_{1-x}$: H の場合，同じ電子—正孔対間隔に対するクーロンエネルギーが大きくなるので，高温まで PL の消光が起こらないことが予想される．このように a-$Si_x C_{1-x}$: H, 特に C-rich な膜の PL の様子は a-Si: H とは大分異っていると考えられるが，スペクトル以外はほとんど何も明らかにされていない．そこで我々は C-rich な膜を取り上げ，PL の励起スペクトル，PL の温度依存性の測定を行った．その結果をもとに a-C: H 膜の PL の広い幅の原因や発光に関係すると考えられるバンドテイル付近のエネルギー準位について検討を行ったので以下に報告する．

2. 試料の作製と組成

2.1 試料の作製

a-$Si_x C_{1-x}$: H 膜はアルゴン(Ar) とプロパン(C_3H_8)の

*原稿受付 昭和58年4月30日
**長岡技術科学大学（長岡市上富岡町字長峰1603-1）
***同，現在日本精機株式会社電子デバイス事業部
（長岡市東蔵王2-2-34）

混合ガス雰囲気中で，単結晶 Si をスパッタリングすることによって作製した．試料の作製に用いたスパッタ装置（UPR 製，SFL-200）は太田[1]，鈴木[2]が用いたものと同様であり，すでに報告されている．スパッタリングを始める前にベルジャー内を 10^{-5}Torr 以下に引き，その後 Ar と C_3H_8 を別々に導入する．C_3H_8 の圧力は 1 m Torr, Ar の圧力はほぼ40 m Torr として，高周波電力は10～60Wを用いた．基板はスライドグラス，単結晶シリコンウエハーを目的に応じて使用した．

2.2　試料の組成

我々は以下に示すように，膜の組成を密度の測定と赤外吸収の測定から見積っている．

膜の密度は浮遊法（Floating method）により測定した．まず臭化亜鉛（$ZnBr_2$，比重4.219 g/cm³）1 cm³ を蒸留水 1 cm³ に溶かして，予想される膜の比重よりやや重い比重2.61 g/m³ の液体を用意する．最初この液に膜を浮かべ，その後蒸留水を除々に加えて混合液の比重を変えていく．この時膜に気泡が付着しないようによくかきまぜる．膜が混合液の中央部付近に漂った時の液比重をもって膜の密度とした．膜が混合液の表面から沈み始め，液底に完全に沈むまでの間に真の比重が存在すると考えられるので，測定精度はほぼ±5％以下である．

a-C: H 膜の密度 ρ〔g/cm³〕は，膜が炭素と水素原子だけから構成されていると仮定すると，次式で与えられる．

$$\rho = u \times (M_C \cdot N_C + M_H \cdot N_H) \tag{1}$$

ここで M_C：炭素の原子量（12.01）
M_H：水素の原子量（1.008）
u：原子質量単位（1.661×10^{-24} g）
N_C：炭素原子濃度〔cm^{-3}〕
N_H：水素原子濃度〔cm^{-3}〕

式(1)から膜の水素含有量 C_H〔at. %〕は次式のようになる．

$$C_H = \frac{N_H}{N_C + N_H} \times 100 \tag{2}$$

ここで

$$N_C = \frac{\rho/u - M_H \cdot N_H}{M_C} \tag{3}$$

水素濃度 N_H は赤外吸収よりすべての水素原子が炭素原子と結合しているとして算出する．赤外吸収スペクトルでは 2,900 cm^{-1} 付近に C-H_n (Stretch) の吸収が観測されるがその吸収係数は N_H と次の関係がある[10]．

$$N_H = A_s \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \tag{4}$$

ここで ω は波数，α は吸収係数，A_s は比例定数であり，積分の範囲は C-H_n(S) 吸収帯の全波数範囲である．また式(4)は次のように近似される[5]．

$$N_H = A_s \frac{\alpha(\omega_0)}{\omega_0} \Delta\omega \tag{5}$$

ここで ω_0 は吸収帯のピークの波数，$\alpha(\omega_0)$ は ω_0 での吸収係数，$\Delta\omega$ は吸収帯の半値幅である．

また膜に Si が含まれる場合は，EPMA から Si と C の比を出し，赤外吸収スペクトルから Si に付いている H の寄与を同様に推測し，水素含有量を算出した．

以下の測定で使用した膜は赤外吸収スペクトルの2900 cm^{-1} 付近の C-H_n(S) 吸収帯のピークの吸収係数は1500～2000 cm^{-1} となり，$A_s = 8.7 \times 10^{20}$ cm^{-2} [11] を用い式(5)から水素原子濃度を求め，膜の密度 1.2～1.4 g/cm³ を用い，式(2)より水素含有率を算出すると 40～60 at.％となる．

3.　試料の特性

3.1　PL の励起スペクトル

光学ギャップ（E_0）[12]の異なる C-rich ないくつかの膜（E_0 は Si と C の比だけでなく，H含有率によっても変化する）について励起スペクトルを測定した．励起スペクトルは小型の分光器（H-20 IR，JOBINYVON）とシャープカットフィルタを用いて PL のある波長成分（分解能約 100 Å）を選び出し，その PL 強度を超高圧キセノンランプ（75W，ウシオ-75X-0）を光源とし，別の分光器（プリズム，溝尾光学）を通して単色化して励起光の波長の関数とし，光源の波長による強度の違いを補正してプロットしたものである．図1は a-C: H 膜(E_0～2.5 eV 実線)，a-C: H 膜（E_0～2.3 eV，一点鎖線)，a-$Si_{0.2}C_{0.8}$: H 膜（E_0～2.15 eV，点線）の3種類の膜について約 3.1 eV の光で励起した PL スペクトルと，約2.3 eV の光子エネルギーで観測した励起スペクトルを示す．PL スペクトルは光学ギャップが大きい膜ほど高エネルギー側に位置している．励起スペクトルは各膜とも E_0 より高エネルギー側に2つの励起帯が見られる．低エネルギー側の励起帯のピークは E_0 が小さい膜ほど低エネルギー側に位置する．また E_0 が小さい膜ほど低エネルギー側の励起帯の強度が増加し，a-$Si_{0.2}C_{0.8}$: H 膜では高エネルギー側の励起帯強度より大きくなっている．

図2は図1に示した3つの膜について PL のピークエネルギーと半値幅の励起エネルギー依存性を示したものである．励起エネルギーを一定値以上に高くすると，PL のピークエネルギーおよび半値幅は変化しなくな

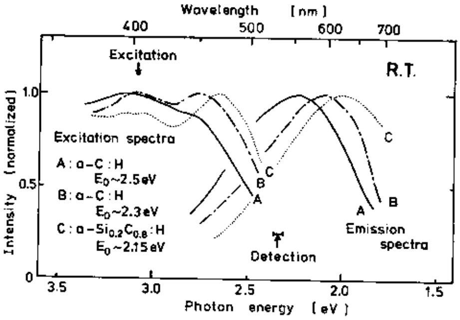

図1 E_0 が異なる a-Six C_{1-x}：H 膜の PL スペクトルと励起スペクトル

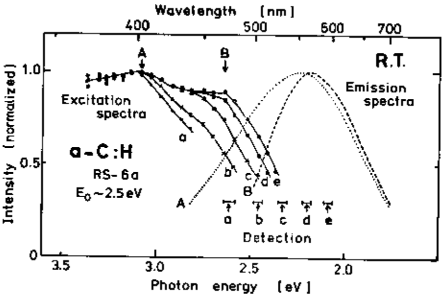

図3 観測する光子エネルギーを変えた場合の励起スペクトルの変化

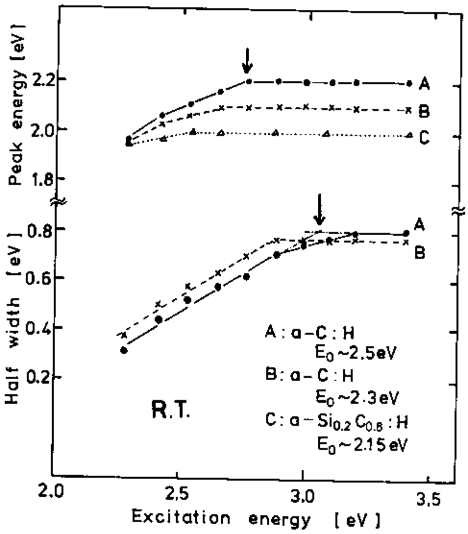

図2 PL のピークエネルギーと半値幅の励起エネルギー依存性 図中の矢印はAの試料のピークエネルギーおよび半値幅が変化しなくなる励起エネルギーを示している．

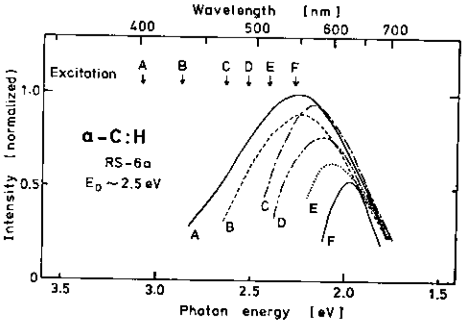

図4 PL スペクトルの励起エネルギー依存性
図中Aより高いエネルギーで励起した場合は，スペクトル形状は変化しない．

る．

図3は図1で示したAの膜 (RS-6a) について，観測する光子エネルギーを変えた時（図中a～e）の励起スペクトルの変化を示したものである．観測の半値幅は約 0.07 eV で行なっている．高エネルギー側の励起帯は観測する光エネルギーに無関係に約 3.2 eV を中心に幅広く位置している．また低エネルギー側の励起帯は観測する光子エネルギーが低いほど，対応して低エネルギー側にシフトしている．図1のB (RS-6a) およびC (RS-5) 各膜でも同様な変化をする．この低エネルギー側の励起帯は高エネルギー側の励起帯の重なりを除くと2.6～2.9 eV 付近にピークがあると推察される．また励起エネルギーの違い（図3の矢印A，B）によって PL スペクトルのピークおよび半値幅が変化する．

図4は励起エネルギーを変えた時（図中A～F）の PL スペクトルの変化を示したものである．縦軸の強度は相対強度であり，各スペクトル間の強度変化は図3に示した励起スペクトルの変化にほぼ対応している．図中矢印Aより高いエネルギーの光で励起した場合は強度の変化はあるが，ピークおよび半値幅は図中Aのスペクトルと同じになる．図中AとBのスペクトルのピークは同じ位置にあるが，矢印Bで励起した方が半値幅は小さい．また 2.75 eV より低エネルギーの光で励起した場合，ピークは低エネルギー側にシフトし，かつ半値幅は小さくなる．しかし PL スペクトルの低エネルギー側のすそは励起エネルギーにほとんど関係なくほぼ一致する．

以上から

- 励起スペクトルにおいて，光学ギャップより高エネルギー側に2つの励起帯が観測される．（図1）
- 励起エネルギーを変えた場合，PL のピークエネルギーと半値幅はそれぞれある励起エネルギーまでは変化するが，それ以上の励起エネルギーでは変化しない．

（図２）

- 観測する光子エネルギーを変えた場合，高エネルギー側の励起帯はほとんど変わらないが，低エネルギー側の励起帯は変化する．（図３）
- 光学ギャップよりも高い光子エネルギーの光で励起した場合だけでなく，光学ギャップよりもかなり低い光子エネルギーの光で励起した場合もPLが観測される．この場合，励起光の光子エネルギーによるPLのピークと半値幅の変化が観測される．（図４）

3.2　PLの温度依存性

(1)　フォトルミネッセンススペクトル

図５は超高圧水銀灯の365 nm（以下365 nm光と記す）およびAr^+レーザの488 nm（以下488 nm光と記す）で励起した場合の77K，290K，420Kで観測したa-C: H膜のPLスペクトルを示したものである．観測温度77Kは液体窒素中に浸す方法で，290，420Kは3.2(2)に後述する方法で実現した．なお測定系は大木と飯田[12]が用いたものと同様である．488 nm光で励起したものの方が365 nm光で励起したものよりピークエネルギーが若干低エネルギー側に位置し，半値幅も狭くなっている．また77Kでは365 nm光励起で約2.4 eV，488 nm光励起で約2.15 eVのピークを示し，観測温度が高くなるに従いピークが低エネルギー側に移動する傾向が見られる．しかしa-Si: H膜[7]より移動量が大変小さい．半値幅はa-Si: H膜では観測温度が高くなると広がる[7]が，我々のa-C: H膜では365 nm光励起で約0.88 eV，488 nm光励起で約0.54 eVとなり，観測温度による変化はほとんどない．

(2)　フォトルミネッセンス強度

励起光源としてはPLスペクトルの時と同様に超高圧水銀灯およびAr^+レーザを用いた．観測温度は，室温以下では冷えた窒素ガスの流量を制御することにより，約180Kから室温まで変化させ，室温以上では膜の変質を防ぐために窒素ガス雰囲気中で加熱することにより，室温から約400Kまで変化させた。図６はPL強度を温度の逆数でプロットしたものである．各特性は分解能10 nmの分光器を通すことにより，365 nm光励起では中心波長590，530，470 nmで，また488 nm光励起では590，530 nmで観測したものである．図中破線で示したものはTsang and Street[7]により報告されたa-Si: H膜のPL強度の温度依存性を示している．このことからa-C: H膜はa-Si: H膜に比べ，温度依存性がかなり異なることがわかる．我々の膜では365 nm光励起では590，530，470 nmで観測したものにおいて温度消光の様子に差は認められず，488 nm光励起でも観測波長による差は認められない．また双方の励起光による温度消光の様子を比べてみると，Ar^+レーザ励起の方が高温まで消光が生じにくいことがわかる．このような励起光による特性

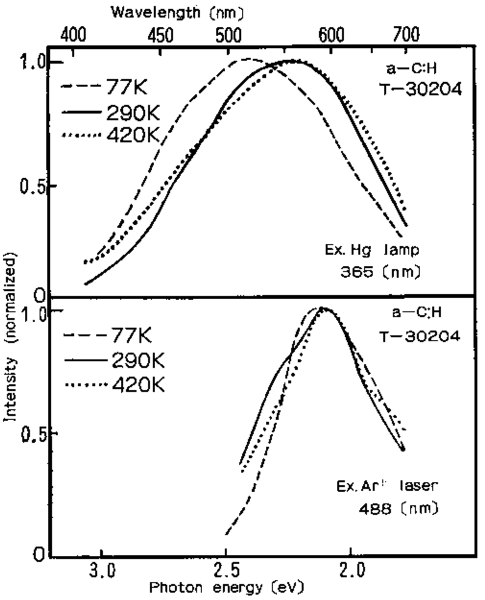

図５　Hg lamp (365 nm) と Ar^+ laser 励起により，異なる温度で観測した PL スペクトル

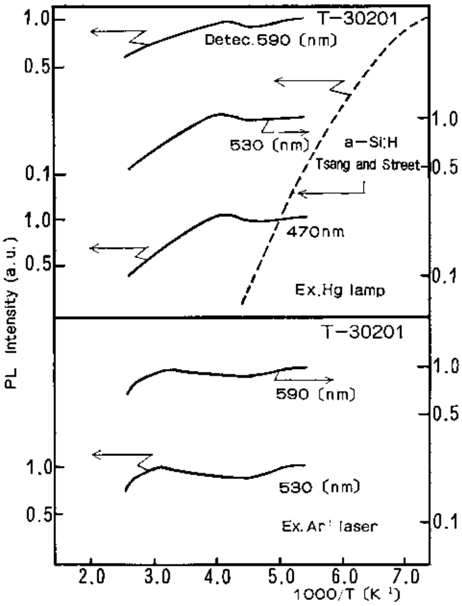

図６　Hg lamp (365 nm) と Ar^+ laser 励起による PL 強度の温度変化　図中のパラメータは観測した中心波長

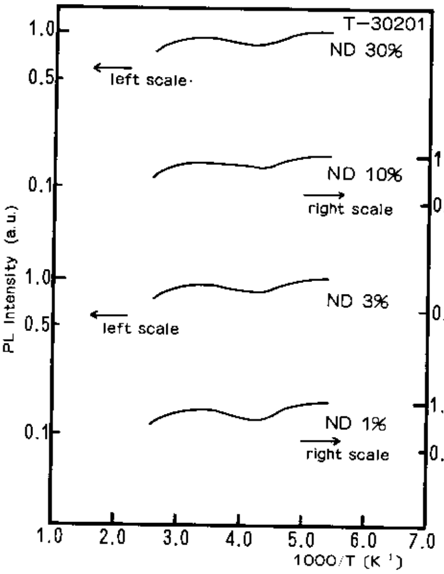

図7　Ar^+ laser (488 nm) 励起時の励起光強度を変えた場合の PL 強度の温度依存性

の違いは，365 nm 光と488 nm 光の出力の違いつまり励起光強度による違いに関係している可能性も考えられる．実際に膜に照射している488 nm 光の電力密度は365 nm 光に比べ約2けた程高い．そこで ND フィルタを用い，図7に示すような 488 nm 光の強度を1％まで減衰させ温度依存性を比べてみた．しかし各励起光強度による差は認められず，このような特性の違いは励起光強度の差から生じるものではないことがわかった．

4. 検　　討

4.1 PL の励起スペクトル

(1) 発光スペクトルの幅

図4から発光スペクトルの広い幅は全体が均一なものでないことは明らかである．そこで以下のように，均一な幅と不均一な幅との分離を行ってみる．

PL の半値幅 (σ_L) は電子―フォノン相互作用からの寄与 (σ_{ep} : 均一なもの) とフォノンの関与しない過程からの寄与 (σ_D) とからなるが，それぞれの分布をガウス型と仮定すれば σ_L は次式で与えられる．

$$\sigma_L{}^2=\sigma_{ep}{}^2+\sigma_D{}^2 \tag{6}$$

基底状態でも励起状態でも作用するフォノンのエネルギーが変化しないと仮定すると，配位座標モデル[13]から σ_{ep} は 0K において

$$\sigma_{ep}(0)=2\sqrt{\ln 2}\,(W_p\hbar\omega_0)^{1/2} \tag{7}$$

のように与えられる．ここで W_p は格子緩和に伴うストークスシフトであり，$\hbar\omega_0$ は電子―フォノン相互作用に関与するフォノンのエネルギーである．また任意の温度 T〔K〕における σ_{ep} は Huang-Rhys の関係式[14]により

$$\sigma_{ep}(\mathrm{T})=\sigma_{ep}(0)\,\{\coth(\hbar\omega_0/2kT)\}^{1/2} \tag{8}$$

と与えられる．W_p は次の4.1(2)に述べるように約0.55 eV と見なされるので，関与するフォノンのエネルギーとして C-H_n(S) の 0.36 eV およびダイヤモンド構造の C−C の LO フォノンの 0.165 eV[15] を用いて式(7)の $\sigma_{ep}(0)$ を算出してみると，

$$\begin{aligned} 0.36\,\mathrm{eV} &: \sigma_{ep}(0)=0.74\,\mathrm{eV} \\ 0.165\,\mathrm{eV} &: \sigma_{ep}(0)=0.50\,\mathrm{eV} \end{aligned} \tag{9}$$

となる．これらの値を式(8)に代入してみても，σ_{ep} の値は77K，300Kとも同様の値になる．式(9)の値を式(6)に入れ，実測の PL の半値幅 (σ_L) 0.8 eV を使って σ_D を算出すると

$$\begin{aligned} 0.36\,\mathrm{eV} &: \sigma_D=0.30\,\mathrm{eV} \\ 0.165\,\mathrm{eV} &: \sigma_D=0.62\,\mathrm{eV} \end{aligned} \tag{10}$$

となる．C-H_n (S) のエネルギーは電子―フォノン相互作用に関与すると思われるフォノンの中で最大のエネルギーなので，バンドテイルの乱れによる広がりは少くとも0.3 eV はあると考えられる．どちらのフォノンエネルギーを使っても σ_{ep} および σ_D の各値とも a-Si: H のもの[13] (σ_{ep}∼0.22 eV，σ_D=0.15 eV) より大きい．従って a-C: H 膜の広い幅の原因は a-Si: H 膜に比べて，強い電子―フォノン相互作用と広いバンドテイルの乱れによるものと考えられる．

(2) 量子効率の励起エネルギー依存性

a-Si: H 膜の PL は一般にバンドテイルの電子とホールの輻射再結合によると説明されている[7][16]．3.1に示したように，a-C: H 膜の PL のピークエネルギーは光学ギャップと対応した変化を示す．このことから a-C: H 膜の PL もバンドテイルに関係したものと考えられる．

3.1で図1，3に示した膜の励起スペクトルは，2つのピークを持つことを示した．しかしこのピークは膜の吸収係数の影響で見掛け上出ている疑いもある．そこで吸収係数の違いによる影響を取り除くために以下のような補正を行ってみた．PL の励起スペクトルは励起光エネルギー $h\nu$ の関数として吸収係数と次式のように関係する．

$$I(h\nu)=I_0[1-\exp\{-\alpha(h\nu)d\}]y(h\nu) \tag{11}$$

ここで I_0 は励起光強度，d は膜厚，$\alpha(h\nu)$ は吸収係数，$y(h\nu)$ は量子効率である．また透過率 T を用いて式(11)を書き直すと次のようになる．

$$I(h\nu)=I_0\{1-T(h\nu)\}\,y(h\nu) \tag{12}$$

$I_0\{1-T(h\nu)\}$ は膜に吸収される光子数に比例する．従って $y(h\nu)$ は次式で与えられる．

$$y(h\nu)=\frac{I(h\nu)}{I_0\{1-T(h\nu)\}} \tag{13}$$

本研究では量子効率の絶対値を測定するには至っていないが，励起スペクトルは励起光強度 I_0 が一定の条件でのルミネッセンス強度変化を表わすので，量子効率に比例した励起スペクトルを式(13)より求めることができる．そこで図3に示した励起スペクトルを式(13)を使って実測した吸収係数の値を用いて $y(h\nu)$ を求めると図8のようになる．この図においても PL の励起スペクトルと同様に2つのピークが表われ，2つの励起帯の存在は見かけ上のものでないことを示している．

図2のAの膜（図8で用いた膜と同様）と図8を比較

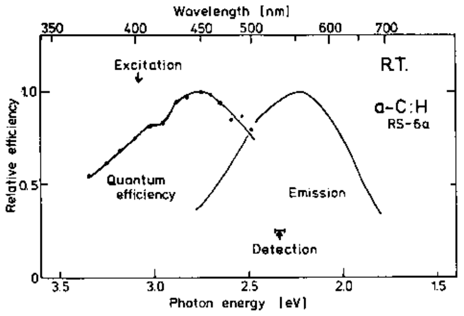

図8　a-C：H 膜の PL の相対量子効率のエネルギー依存性
測定は数回行ない励起スペクトルの 3.05 eV 付近の肩の存在は測定上の誤差でないことを確認している．また低エネルギー側の構造は吸収特性における多重干渉効果のためである．

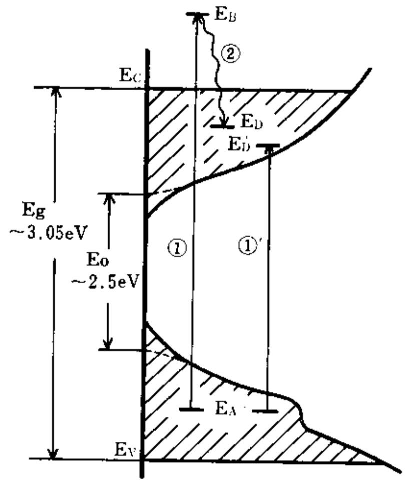

図9　エネルギーと状態密度に関するモデル
図中の斜線部分はルミネッセンスが直接関係する範囲である．

してみると，半値幅が変化し始める励起エネルギー（~3.05 eV）は高エネルギー側のピークに対応し，ピークエネルギーが変化し始めるエネルギー（~2.75 eV）は低エネルギー側のピークに対応していることがわかる．すなわち低エネルギー側のピークと PL スペクトルのピークの差はストークスシフト W_P≒0.55 eV に対応すると考えられる．

以上のことから a-C: H 膜のエネルギーと状態密度に対するモデルを，光学ギャップが2.5 eV の膜（RS-6 a）に例をとり考えてみる．高エネルギー側の励起帯（~3.05 eV）はこの励起エネルギー以上で量子効率が低下し始めており，また半値幅も変化しなくなるということなどから，移動度ギャップの情報を示しているものと考えられる．また低エネルギー側の励起帯（~2.75 eV）は，3.05 eV を移動度ギャップと考えたので，光学ギャップ（~2.5 eV）と移動度ギャップの間に位置する固有の励起帯の情報を示していると考えられる．以上のような考えから，図9のように移動度端 Ev 側のバンドテイルに準位密度の高い局在エネルギー状態を持つエネルギーと状態密度に関するモデルを描いてみた．さらに 4.2 節で PL 強度の温度依存性について，このモデルを用いて検討してみる．

4.2　PL の温度依存性

図6から PL 強度が消光を開始する温度は240~310K付近であることがわかる．これは a-Si: H[7]（約50Kで消光が生じる）に比べ，かなり高温まで消光が生じていない．a-Si: H の発光はバンドテイルにある電子―正孔対のジェミネイト的再結合が中心と考えられ，この場合電子―正孔対の熱的な解離が結局消光につながり，消光の温度の目安は次式のように考えられる[7][17]．

$$kTc=\frac{e^2}{8\pi\varepsilon R} \tag{14}$$

ここで ε は誘電率，Rは電子―正孔対の間隔である．a-C: H の発光もジェミネイト的再結合が中心であると考えると，Rを50 Å と仮定し，比誘電率（屈折率 n = 1.8 なので n^2 を比誘電率と考えて求めた）から Tc≒520K となり，520K付近まで消光が起こらないことが予想される．しかし実際は予想される温度よりかなり低温（240~310K）で起こっており，この考えでは説明できない．

a-Si: H 膜は PL 強度の温度依存性から求めた活性化エネルギーは，Tsang and Street[7] の報告によれば，250 K において約 230 m eV の値を報告しており，他の報告[18][19]でもだいたい同様の値を示している．そこで比較のために，我々の a-C: H 膜の活性化エネルギーを求める．

a-Si:H 膜の PL 強度は，観測温度が約150Kから300Kの間で3けた以上も変化している．しかし a-C:H 膜の PL 強度は，今回観測した温度範囲（約180～400K）では30～60%程度の変化しかない．従って a-Si:H 膜の場合のように，PL 強度の温度依存性の傾きから活性化エネルギーを求めるという方法では正確でない．そこで次のような方法で活性化エネルギーを算出した．

PL 強度とその観測温度との関係は一般に次式のように輻射再結合と非輻射再結合の競合モデルで表わせる[20]．

$$I(T)\propto\frac{P_r}{P_r+P_o\exp(-\varepsilon/kT)} \qquad (15)$$

ここで P_r は輻射再結合の確率，ε は非輻射再結合に対する活性化エネルギー，P_o は定数である．我々の PL 強度の温度依存性に式(15)のフィッティングを行い，活性化エネルギーの算出を行うと表1のようになる．

このように活性化エネルギーは励起光により異なり，488 nm 光で励起したものの方が活性化エネルギーが大きくなることがわかる．そこで次に励起光により活性化エネルギーが異なる理由を説明するために，RS-6a の試料を例とし，図9に示したモデルをもとに考えてみたい．

移動度ギャップ（～3.05 eV）より高エネルギー側に発光を持つ365 nm光（～3.4 eV）で励起した場合，E_A に局在している電子が①のように移動度端 E_C 以上に励起され，それが移動度端 E_C 側のテイル状態中の局在準位 E_D へ②のように熱緩和されると考えられる．一方，移動度ギャップと光学ギャップ（～2.5 eV）の間に発光を持つ488 nm 光（～2.54 eV）で励起した場合，E_A に局在している電子は移動度端 E_C 側のテイル状態中の局在準位 $E_{D'}$ へ直接①′のように励起されると考えられる．そこでこの光吸収の機構に先程求めた活性化エネルギーの値を対応させてみたい．

発光には大きなストークスシフトを伴うので，図9のエネルギー状態密度間のエネルギー差がそのまま発光スペクトルに表われるとはいえないが，488 nm 光と 365 nm 光で励起した場合の発光スペクトルのピーク差は約

表1　Hg lamp (365 nm) と Ar^+ laser (488 nm) で励起した場合の活性化エネルギー

sample	activation energy [meV]	
	Hg lamp (365 nm)	Ar^+ laser (488 nm)
RS-6a	130	180
T-30201	260	500

0.1 eV，スペクトル幅の差は約0.3 eV であり（図2），いずれも2つの励起による温度消光の活性化エネルギーの差 0.05 eV より大きく，この活性化エネルギーが共に電子の移動度端 E_C への活性化に対応するとは考えにくい．また E_C-E_D～0.18 eV，E_A-E_V～0.13 eV と考えたのでは，488 nm 光で励起した方が高温まで消光を示さない，ということは説明できない．したがって PL の温度消光の様子を説明するためには，図9において E_C-E_D～0.13 eV，E_A-E_V～0.18 eV と考えればよい．図2からルミネッセンスのピークの移動がとまるのは 2.75 eV 以上と決められるが，この値に上記の E_C-E_D～0.13 eV，および E_A-E_V～0.18 eV を加えると3.06 eV となり励起スペクトル（図8）から求めた E_C-E_V の値 3.05 eV ともほぼ一致する．

4.3　今後の検討

PL の温度依存性の測定は窒素雰囲気中で行ったにもかかわらず，高温になると膜が酸化等の影響で変質してしまうため，約 400K までしか測定できなかった．今後は膜が変質しないような雰囲気中で，たとえば真空中などで高温まで測定を行い，さらに詳しい検討を行う必要がある．また今回は RS-6a の試料について，主に光学的な特性の評価からエネルギーと状態密度に関するモデルを考案したが，今後は光伝導度スペクトルの測定を始めとした電気的な特性の評価を行い，上記のようなモデルで説明できるかどうかについて検討してみる必要があろう．また異った条件で作製した膜についても検討してみたいと考えている．

5. まとめ

プロパン (C_3H_8) とアルゴン (Ar) の混合ガス中で，シリコン (Si) をターゲットとする反応性スパッタリング法により，作製した C-rich な $a\text{-}Si_x C_{1-x}$:H 膜に現われる PL 励起スペクトルや PL の温度消光の特性を調べ，PL の広い幅 (0.8～0.85 eV) の原因やエネルギーと状態密度に関する検討を行った．我々が作成した a-C:H および $a\text{-}Si_x C_{1-x}$:H 膜の励起スペクトルは，光学ギャップより高エネルギー側に2つの励起帯がある．高エネルギー側の励起帯は移動度ギャップの情報を示しており，低エネルギー側の固有の励起帯は光学ギャップと移動度ギャップの間に位置する価電子帯付近の局在準位の情報を示していると考えた．これらの考えをもとに，エネルギーと状態密度に関するモデルを描いた．

励起スペクトルの固有の励起帯と発光スペクトルの差をストークスシフトとみなし，PL の半値幅 (σ_L) を電子—フォノンの相互作用の寄与 (σ_{ep}) とフォノンの関与

しない過程からの寄与 (σ_D) に分離し，広い幅の原因を考察した．その結果 PL の広い幅の原因は，a-Si: H 膜に比べて強い電子ーフォノン相互作用と広いバンドテイルの乱れによるものの両方の寄与が考えられることを示した．

PL 強度の温度依存性から活性化エネルギーを算出した．その結果活性化エネルギーの値は高エネルギー側の励起帯に発光を持つ 365 nm 光で励起した場合と，低エネルギー側の励起帯に発光を持つ 488 nm 光で励起した場合では異なり，後者の方が大きくなることがわかった．励起光により活性化エネルギーが異なるのは，上述のエネルギーと状態密度に関するモデルで，伝導帯側および価電子帯側のテイル状態中に局在している電子および正孔が，それぞれ移動度端へ活性化されることに対応すると考えれば説明できることを示した．

なお本測定の一部には本学修士課程に在学中，大木茂久氏が作製した試料を使用したことを記し，感謝したいと思います．

参考文献

1) J. I. Pankov and D. E. Carlson: Appl. Phys. Lett. 29 (1976) 620.
2) K. S. Lim et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) 473.
3) D. J. Wolford et al.: Appl. Phys. Lett. 42 (1983) 369.
4) 嶋田寿一ほか：応用物理 48 (1979) 1200.
5) A. Guivarc'h et al.: J. Appl. Phys. 51 (1980) 2167.
6) T. Shimada et al.: J. Appl. Phys. 50 (1979) 5530.
7) C. Tsang and R. A. Street: Phys. Rev. B19 (1979) 3027.
8) 太田範雄，飯田誠之：長岡技科大報告 4 (1982) 19.
9) 鈴木聰ほか：長岡技科大研究報告 4 (1982) 41.
10) C. J. Fang et al.: J. Non-Cryst. Solids 35/36 (1980) 225.
11) T. Shimizu et al.: AIP Conf. Proc. 73 (1981) 171.
12) 大木茂久，飯田誠之：長岡技科大報告 3 (1981) 43.
13) D. Curie and J. S. Prener: "Physics and Chemistry of II-VI Compounds" (North-Holand Publishing Company, 1967) 436.
14) K. Huang and A. Rhys: Proc. R. Soc. A204 (1950) 406.
15) P. J. Dean: "Luminescence of Inorganic Solids" (ed. P. Goldberg, Academic Press. New York and London, 1966) p. 136.
16) R. A. Street: Philos. Mag. B37 (1978) 35.
17) L. Onsager: Phys. Rev. 54 (1938) 554.
18) D. Engeman and R. Fischer: "Amorphous and Liquid Semiconductors" (ed. J. Stuke and W. Brenig, Taylor and Francis, London, 1974) p. 947.
19) L. G. Austin et al.: J. Non-Cryst. Solids 32 (1979) 373.
20) R. A. Street: Adv. Phys. 25 (1976) 397.